

## Adszorpciós vizsgálatok lángfotométeren

PATAKI BÉLA

*Agrokémiai Kutató Intézet Talajtani Osztálya, Budapest*

A lángfotométer alkalmazása talajtani vonatkozásban is igen széleskörűvé vált, különösen azóta, hogy a K-on kívül a Ca, Na és újabban a Mg ionok meghatározására is használható (3, 6). Ezt a fotocella elé szerelt, váltható szín szűrők teszik lehetővé, amelyek csak a fenti elemek spektrumvonalainak megfelelő hullámhosszú fényt bocsátják át.

A lángfotométeres mérés technikájával jelen közleményben nem foglalkozom, mert a Ca, Na és Mg meghatározása a K-éval azonos. Céлом: 1. a bemutatott vizsgálatok alapján irányelvet adni standard-oldatok készítésére, mely a lángfotométeres mérések pontosságának alapvető feltétele; 2. a kicserélő képesség lángfotométeres mérésének ismertetésével kiterjeszteni a műszer felhasználhatóságát; 3. a lángfotométer jó használatához néhány kísérleti megfigyelést közreadni.

Adszorpciós vizsgálataim lefolytatására — a kicserélhető kationok és kationkicserélő-képesség meghatározására — a Mehlich-féle módszert (5) alkalmaztam a Schachtschabel-féle ionkicserélési technikával. Laboratóriumi vizsgálataim során más ionkicserélési eljárásokkal is kísérleteztem, de választásom a Mehlich módszerre esett, mert ez a legtöbb talajtípusra alkalmazható és a legáltalánosabban elfogadott eljárás a legújabb szakirodalomban (1, 4).

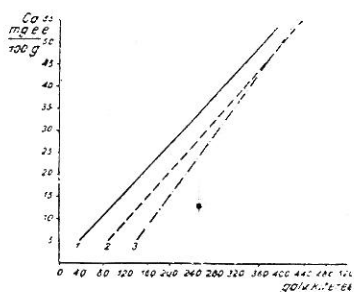
Vizsgálataim mintanyaga: eredeti szikes, javított szikes, erdőtalaj felső rétege, meszes mezősegi talaj, rétiagyag és agyagásvány.

### Ca-, Na- K-ionok mérése

Az egyes kationok mérésénél érdeklődésre tarthat számot annak a befolyásnak a tanulmányozása, amelyet a Mehlich-féle kicserélő oldat, mint közeg a jelenlévő Ca, Na, K-ionokra gyakorol. Mint ismeretes, Mehlich a kationok kicserélésére és a kicserélő-képesség meghatározására három oldatot használ: A-oldatot, amely trietanolaminnal és HCl-al 8,2 pH-ra tompított 0,2 n BaCl<sub>2</sub> vizes oldata; B-oldatot, amely 0,2 n BaCl<sub>2</sub> vizes oldata tompítás nélkül; és C-oldatot, amely kb. 0,7 n CaCl<sub>2</sub>-nek Ca(OH)<sub>2</sub>-vel 8,1 pH-ra tompított vizes oldata. Részletekre nézve az eredeti szakirodalomra utalok (5).

Megvizsgáltam a Mehlich-féle A és B-nek nevezett kicserélő oldatok együttes és külön-külön hatását a Ca-, Na- és K-ionokra, ill. ezen ionokat tartalmazó standard-oldatokra.

A Ca-ion koncentráció és a galvanométer kitérése, vagyis a fotoáram intenzitása közötti összefüggés lineáris. Mind a trietanolamin, mind a Ba emeli a galvanométer kitérésének nagyságát, a trietanolaminos párhuzamosan a tiszta vizeshez képest, míg a báriumos közeg görbéje mind a kettőhöz viszonyítva convergens. A tiszta Ba hatása az alacsonyabb Ca koncentrációknál felül-



1. ábra

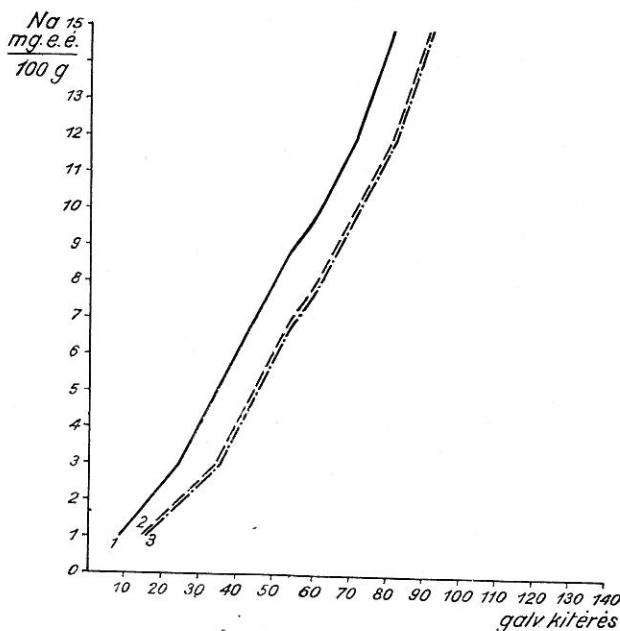
- 1 ————— vizes oldat  
 2 ———— „ „ + A-oldat  
 3 — · — · — „ „ + B-oldat

múlja a trietanolamin + Ba rendszer hatását, de magasabb koncentrációban ezek alatt áll (lásd 1. ábra).

Na is párhuzamos eltolódást okoz, csak hogy itt a görbék alacsonyabb koncentrációknál tartanak össze. A trietanolamin + Ba és csak a Ba eltolódása egybeesik, ezért az eltolódás jelensége a Na-nál csak a Ba-ion jelenlétének tulajdonítható (lásd 2. ábra).

Az eltolódás itt is párhuzamos és jobbra történik. Figyelemreméltó, hogy ez a Ba leválasztása után is megmarad (4. ábra), tehát ebben a közegben az ammonkarbonátos, vagy nátriumkarbonátos leválasztás nem tökéletes és a jelenség az oldatban maradt Ba-ionoknak tulajdonítható. Valószínű, hogy a trietanolamin jelenléte a leválasztást befolyásolja (lásd 3., 4. ábra).

A közölt ábrák alapján megállapíthatjuk, hogy a lángfotométeres mérések céljaira készítendő standard-oldatok szigorúan ugyanazon közegben és közeg

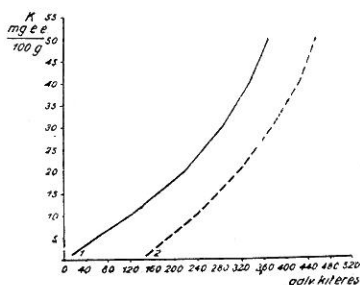


2. ábra. Az A- és B-oldat hatása a Na-ra

- 1 ————— vizes oldat, 2 ———— vizes oldat + A-oldat, 3 — · — · — vizes oldat + B-oldat

+ víz arányban állítandók elő, mint amilyen a kicserélő oldattal nyert szüredék. Még a K-nál sem helyes vizes standard-oldatokat készíteni, azon elgondolás alapján, hogy a Ba-t úgy is leválasztottuk, hanem azt a 4. ábrán feltüntetett

vizsgálataim alapján a káliumnak a pontos arányú kicserélő oldatba való be-  
mérésével és bárium leválasztásával állítjuk elő. A K-ra vonatkozólag meg-  
jegyzendő még, hogy optimális mérési intervalluma 0,07–0,15 mg  $K_2O$ /ml.

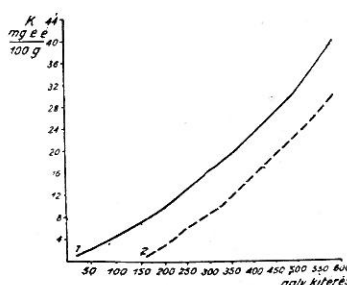


3. ábra

Az A + B-oldat hatása K-ra

1 ————— vizes oldat

----- „ „ + A, B oldat



4. ábra

Az A + B-oldat hatása a K-ra a Ba leválasztása után

1 ————— vizes oldat

----- „ „ + A, B oldat (Ba leválasztása után)

Az 1. táblázat néhány talajminta kicserélhető Ca-, Na- és K-ionjainak gravi-  
metrikus és lángfotométeres adatait foglalja össze.

1. táblázat

A kicserélhető Ca, Na és K-ionok gravimetrikus és lángfotométeres adatai

Sorszám	Minta száma	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
		Ca		Na		K	
		mg. e. é./100 g		mg. e. é./100 g		mg. e. é./100 g	
		gravimetr.	lángfot.	gravimetr.	lángfot.	gravimetr.	lángfot.
1	Te 2 .....	13,48	13,25	3,53	3,45	1,13	1,20
2	3 .....	22,04	21,75	2,29	2,47	1,22	1,43
3	K 569/a ...	18,90	20,25	4,77	5,18	0,16	0,21
4	K 570/a ...	24,72	23,50	7,89	8,12	0,48	0,46
5	H .....	4,6	6,5	0,80	0,73	2,20	2,0
6	M .....	40,3	41,0	1,20	1,0	3,40	3,32

Amint látjuk, a jó standard-oldat biztosítja a lángfotométeres mérés pon-  
tosságát. Ez vetette fel a gondolatot, hogy ezen ionok koncentrációjának mé-  
rése által ne csak az egyes kationokat, hanem magát a kationkicserélőképes-  
séget is meghatározzam a lángfotométer segítségével.

### A kation kicserélő képesség mérése

A Mehlich-féle kationkicserélés után egy Ba-talajt nyerünk, melyet ugyan-  
ezen módszer szerint kalciumkloriddal lugoznak ki. A Ba-t a Ca-ion kicseréli  
és Mehlich a szüredékben lévő Ba-t elég hosszadalmas eljárással, külön-  
böző reagensok alkalmazása, centrifugálás stb. mellett kolorimetrikusan hatá-  
rozza meg. Lángfotométeres eljárással nem a szüredék Ba-tartalmát, ha-  
nem annak Ca koncentrációját mérjük. A talajmintán átszivárgott kalcium-

klorid oldat ( $C_{CaII}$ ) Ca-töménysége ugyanis annnyival csökken a kilugzáshoz használt eredeti Ca-oldat ( $C_{CaI}$ ) töménységéhez képest, amennyi Ca-ion a talajra adszorbeált Ba-ionok kiszorítására szükséges. Mivel a Ba-ionok mennyisége egyenlő az egyes kicserélt kationok értékének az összegével, a Ca-ionok töménységének különbsége megadja a kicserélőképesség mértékét.

$$S, \text{ ill. } T\text{-érték} = C_{CaI} - C_{CaII}.$$

Az eljárás nagyon egyszerű. A M e h l i c h-által előírt 125 ml kalciumklorid-oldatot pontosan adagoljuk a szűrésre használt S c h a c h t s c h a b e l csövekbe és ugyanezt a mennyiséget bemérjük egy 250 ml-es normál lombikba is. Minthogy a kilugzáshoz 125 ml vizet is használunk, hogy 250 ml szüredéket nyerjünk, a lombikba bemért kalciumklorid oldatot is desztillált vízzel jelíg töltjük fel. Ez a  $C_{CaI}$ -nek nevezett alapoldatunk, a különböző szüredékek pedig a lecsökkent Ca-töménységű  $C_{CaII}$  oldatokat adják. 5—6 tagból álló standard-oldat segítségével — melyek közül 2—3 ugyanolyan nagyságrendű legyen, mint a mérendő alapoldat és a szüredékek várható Ca-koncentrációja — az ismert technikával elvégezzük a lángfotométeres mérést és a fenti egyszerű összefüggés alapján megállapítjuk az S, ill. T-értékeket. A vizsgált talajminták kísérleti adatait a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat

Kation kicserélő képesség, mg. e. é./100 g

Sor- szám	Minta		(2) Ca + Mg + Na + K összege	(3) Báriumos megh. jodometriával	(4) Lángfotom. meghatározás
	száma	(1) megnevezése			
1.	Te 3	szikes t.	37,63	36,88	36,0
2.	K 569/a	«	35,80	41,25	37,0
3.	K 570/a	«	41,78	44,38	39,4
4.	K 575/a	«	36,71	37,50	38,10
5.	K 578/a	«	40,35	40,62	42,0
6.	138/IIa	«	38,21	41,87	37,0
7.	I	agyagásvány		83,79	85,0
8.	H	erdőtalaj	14,20 (H = 14,7)	28,84	30,0
9.	M	mezősegi t.	46,70	46,24	47,1
10.	S	régi agyagt.	54,9 (H = 6,6)	59,60	61,5

A kicserélhető kationok összegét a Ca, Na és K lángfotométeres és a Mg kolorimetriás értékeiből nyertem. Összehasonlításként, a kicserélőképességet a Talajvizsgálati Módszerkönyv (2) szerint báriumkromátos módszerrel határoztam meg ugyanabban a kalciumkloridos közegben, amelyben azt lángfotometriásan is mértem. Amint a kísérleti adatok mutatják, a három módon nyert értékek, a kísérleti hibahatárokon belül, jó megegyezést mutattak.

Tekintettel kell lenni még egy fontos körülményre, nevezetesen arra, hogy a kicserélő  $CaCl_2$ -oldat normalitását úgy válasszuk meg, hogy az a kísérleti körülmények két elsőrendű követelményét egyidejűleg kielégítse. Az első követelmény, hogy a kicserélő kalciumkloridoldat koncentrációja olyan legyen,

amelynél a tömeghatás törvénye szerint a kicserélődési egyensúly beáll. A második követelmény pedig, hogy ez a koncentráció alatta legyen azon határértéknek, amelyen túl a lángfotométer fotóáramintenzitása a galvanométer torziós szálának már olyan mérvű elfordulását, s a visszaverődő fény olyan mérvű ingadozását okozza, amelynél a középérték leolvasása már nem kielégítő. Ami az első követelményt illeti, kísérleteim során arra a megállapításra jutottam, hogy erre vonatkozólag általános szabályt levonni — a Schachtschabel-féle technikával alkalmazott Mehlich-módszernél — igen nehéz. Mehlich ugyan kb. 0,7 n  $\text{CaCl}_2$ -oldatot ír elő, de kísérleteim szerint a kicserélődési egyensúly már 0,5 n koncentrációnál, sőt bizonyos talajoknál n/4 koncentrációnál is beáll.

A koncentráció-vizsgálatra vonatkozó adataimat a 3. táblázatban foglalom össze. A 2., 3., 5. és 7. oszlop a kicserélőképesség báriumos-iodometriás értékeit tünteti fel. A 0,25, ill. 0,5 n  $\text{CaCl}_2$  kicserélő oldattal nyert szüredékben a kicserélőképességet lángfotometriával is meghatároztam (4., 6. oszlop).

3. táblázat

A kation kicserélőképesség (mg. e. é., 100 g) a  $\text{CaCl}_2$ -oldat koncentrációjának függvényében

Sor- szám	(1) Minta megnevezése	$\text{CaCl}_2$ -oldat					
		0,1 n (2)	0,25 n (3) (4)		0,5 n (5) (6)		1,0 n (7)
1.	I agyagásvány	32,84	74,49	74,20	83,79	85,0	81,11
2.	H erdőtalaj	18,10	28,83	30,0	32,84	31,9	30,16
3.	K 576/a szikes	71,72	46,25	40,5	39,55	40,0	42,23

Az n/2 koncentráció a lángfotométeren még jól mérhető, ennél nagyobb koncentráció vizsgálata azonban a fent elmondottak alapján nem ajánlatos. Ha mégis bizonyos talajtípus ezt követelné meg, akkor adatainkat kétszeresére hígítva mérjük. A nyert különbséget kettővel beszorozva, kapjuk meg a kicserélőképesség keresett értékeit.

A pontos standardokon kívül nagy súly helyezendő a lángfotométer helyes kezelésére. Minthogy a mérés technikája általában ismert, csak a kísérleteim során kialakult néhány megfigyelés közlésére szorítkozom.

A maximális koncentrációjú standardoldatunkkal állítjuk be a műszerünket, vagyis az iriszzár segítségével a szeléncella fotoáramát úgy szabályozzuk, hogy a galvanométer tükréről visszavert köralakú fény a milliméterskála 500—600-as beosztásán túl ne menjen. Ezen a ponton túl — mint fent már említettük — a torziós szál erős elfordulása ingadozásokat, vagyis a leolvasásnál nehézségeket okoz.

Hosszabb, 30—40 tagból álló méréssorozathoz, a műszer fényérzékeny cellájának kb. 30 perc bemelegítési időre van szüksége, csak ekkor adja vissza állandó értékkel a standart-oldatok koncentrációját. Kisebb, 6—8 tagú mérésnél erre nincs szükség.

Amennyiben az első értékekhez képest mégis valami eltolódást észlelnénk, úgy az iriszt finom beszabályozásával a maximális koncentrációjú standard-oldat segítségével kiegyenlítést végzünk.

Az egyes oldatok mérése között a porlasztóba deszt. vizet szívatunk, ami arra is jó, hogy a fuvóka esetleges eltömődését megakadályozza. A műszer-

nek ez a része igen érzékeny és részleges, egyébként észre sem vehető eltömődése nagy hibát okozhat.

A munkahely megvilágítási körülményei szintén befolyást gyakorolnak a fotocellára, tehát állandóan egyenlő fényerősségű elektromos megvilágítás mellett dolgozzunk.

A tükrös galvanométer gyakran mutat kilengést, amelyet a nyugtalan égés, vagy a mérőhely rázkódása okoznak. A mérőhelységben tehát minden lángot vibráltató levegőáramlást és szükségtelen mozgást el kell kerülni. Csak minden rendszerabályok betartása mellett juthatunk jó mérési eredményekhez.

### Összefoglalás

Megvizsgáltam azon feltételeket, melyek helyes alkalmazása mellett a Mehlich-féle kicserélő eljárás útján nyert kationokat és kation kicserélőképességet is, lángfotométeren gyorsan és pontosan meg tudjuk határozni.

A közölt diagrammok alapján megállapítottam, hogy a standard-oldatokat szigorúan a kicserélő oldat szüredékének megfelelő alkotórész arányban kell előállítani, ill. ugyanazon kezelés alá vetve (K-nál bárium leválasztás stb.) alkalmazni.

Eljárást dolgoztam ki a kation kicserélőképesség lángfotométeres meghatározására, amely a kicserélő oldat ( $C_{CaI}$ ) és a nyert szüredék ( $C_{CaII}$ ) koncentráció-különbözetének mérésén alapszik. Ezek szerint a kation kicserélőképesség:

$$S, \text{ ill. } T\text{-érték} = C_{CaI} - C_{CaII}$$

A lángfotométeres mérés előnyös koncentrációjának megállapítására megvizsgáltam a különböző koncentrációjú kalciumklorid-oldat adszorpciós hatását és úgy találtam, hogy a Schachtschabel-csövekben végzett Mehlich-féle kicserélési eljárás mellett a kicserélés  $n/4 - n/2$  koncentrációnál — talajféleség szerint — quantitatív végbemegy. Ez a koncentráció a lángfotométeren jól mérhető.

Érkezett: 1952. május 10.

### Irodalom

1. Antipov-Karatajev, I. N. & Frolova, L. A.: Z. PflErnähr. Düng. 24. 357. 1932.
2. di Gléria, J.: Talajvizsgálati Módszerkönyv, III. 590. 1943.
3. Gelli, P.: Ann. della Sper. Agr. 6. 349. 1952.
4. Klimes—Szűmik, A.: Agrokémiai Kutató Intézet Évkönyve. 1. 119. 1950.
5. Mehlich, A.: Soil Sci. 66. 429. 1948.
6. Schachtschabel, P.: Z. PflErnähr. Düng. 53. 1. 7. 1951.

# КВАНТИТАТИВНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ В ПОЧВЕННЫХ ВЫТЯЖКАХ ПРИ ПОМОЩИ ПЛАМЕННОГО ФОТОМЕТРА

Б. Патаки

Отдел Почвоведения Агрохимического Научно-Исследовательского Института, Будапешт

## В ы в о д ы

Автор установил условия, с соблюдением которых можно определить количество катионов Са, Na и К при помощи пламенного фотометра в почвенных экстрактах, извлеченных хлоридом бария.

В таких экстрактах количество Са и Na можно измерить без предварительного осаждения Ва. При К же Ва необходимо предварительно удалить из среды (это можно удобно провести путем осаждения в виде карбоната).

Автор разработал метод для определения способности обмена катионов при помощи пламенного фотометра. Это определение основывается на измерении разницы концентрации Са в обменном растворе ( $C_{Ca I}$ ) и в получаемом фильтрате ( $C_{Ca II}$ ). Путем обмена хлоридом бария полученная Ва-почва выщелачивалась 0,25—0,50 н раствором  $CaCl_2$ . Концентрация Са ( $C_{Ca II}$ ) в растворе хлорида кальция, профильтрующемся сквозь почвенный образец, настолько уменьшается по сравнению с концентрацией Са ( $C_{Ca I}$ ) в первоначальном растворе, применяемом для выщелачивания, сколько Са-ионов необходимо для вытеснения Ва-ионов поглощенных почвой. По методу автора определяется не затратно определяемое содержание Ва, а устанавливается концентрация легко и быстро измеримого Са, на основе указанных соображений. Следовательно, обмен катионов следующий:

$$\text{Значение } S \text{ или } T = C_{Ca I} - C_{Ca II}.$$

Автор при этой работе ставил себе задачу разрешить аналитическую часть изучения адсорбционного комплекса почв путем измерения при помощи пламенного фотометра. Указанным методом быстрее и точнее может быть определен адсорбционный комплекс почв. Метод может быть применен также для произведения серийных опытов.

Р и с. 1. Влияние среды п/5  $BaCl_2$ , стабилизированной с триэтаномином и соляной кислотой на рН 8,2, и раствора, содержащего только  $BaCl_2$  (Мелиховы растворы А и В) на определение количества Са.

Абсцисса: Деление шкалы гальванометра зеркалом. Ордината: концентрация Са (в мг экв./100 Г).

1. кривая: водной раствор  $CaCl_2$
2. кривая: водной раствор  $CaCl_2$  + раствор А
3. кривая: водной раствор  $CaCl_2$  + раствор В

Р и с. 2. Влияние растворов А и В на ионы Na. Абсцисса и ордината: те же, что на рис. 1.

1. кривая: водной раствор NaCl
2. кривая: водной раствор NaCl + раствор А
3. кривая: водной раствор NaCl + раствор В

Р и с. 3. Влияние раствора (А+В) на ионы К. Абсцисса и ордината: те же, что на рис. 1.

1. кривая: водной раствор KCl
2. кривая: водной раствор KCl + раствор (А+В)

Р и с. 4. Влияние раствора (А+В) на ионы К после устранения Ва. Абсцисса и ордината: те же, что на рис. 1.

1. кривая: водной раствор KCl
2. кривая: водной раствор KCl + раствор (А+В) после устранения Ва.

Т а б л и ц а 1. Сопоставление данных измерения ионов Са, Na и К при обмене  $BaCl_2$  (в мг экв./100 г), полученных при помощи пламенного фотометра с данными, полученными путем гравиметрического определения. В столбцах (1), (3) и (5) приведены данные гравиметрического, а в столбцах (2), (4) и (6) фотометрического измерения.

Т а б л. 2. Данные пламенно-фотометрического измерения способности обмена катионов (4. столб), сопоставленные с данными суммы катионов (2. столб) и данными Ва, определенного путем иодометрирования (3. столб).

В (1) столбце приведены обозначения почвенных образцов.

Т а б л. 3. Способность обмена катионов (в мг экв./100 г) в зависимости от концентрации раствора  $CaCl_2$ . Номер 1. глинистый минерал, номер 2. лесная почва, номер 3. засо-



ленная почва; (1) обозначение почвенного образца, (2) данные, полученные путем иодометрирования при определении Ва, (3) данные, полученные путем пламенного фотометра.

Так как, особенно в почвенных отношениях, Са является одним из наиболее часто измеряемых ионов, ради экономии времени автор расчёт ионов упростил на основании линейного соотношения между концентрацией Са и интенсивностью фото-тока.

Техника пламенного фотометра при одном и том же давлении воздуха и ацетилене помощью регулируемого ирисного затвора позволяет автору при каждом отдельном измерении регулировать ток фотоцеллы таким образом, чтобы например гальванометрическое световое деление соответствующее концентрации 2,5 мг экв./100 г на матовой стеклянной шкале падало всегда на деление 40. На основании такого действия ирисового затвора и имеющегося закономерного линейного соотношения автор совсем оставил составление обычно диаграммы и затруднительный ее отсчёт, и место нее составил таблицу, пригодную для цифренного учёта данных каждого измерения Са. Автор оставил приготовление и измерение 4—5 стандартных растворов, и применяет только два раствора. Деление шкалы № 1. составляет 40, деление шкалы № 2. — 50. До составления шкалы ради контроля автор приготовил еще два стандартных растворов — № 3 — 7,5 мг. экв./100 г. и № 4 — 10,0 мг. экв./100 г., при которых соответственно линейному соотношению автор шкалу разделил на 60 и 70 делений.

Разумеется, что таблица может начинаться на любом месте, даже и при концентрации 0,1 мг. экв./100 г. и деление шкалы соответственно выше сказанному мы можем выбирать самовольно. Сущность заключается только в том, чтобы при всяком новом измерении мы наладили прибор на указанное, соответственно насыщенным стандартным раствором место на шкале, а то соответственно составленной раз и навсегда таблицы. (Соответствующую таблицу, или диаграмму см. на стр. 523.)

## Studi sui complessi assorbenti col metodo «alla fiamma»

B. PATAKI

Istituto di Ricerche Agrochimiche, Sezione Pedologica, Budapest

### Riassunto

Sono state stabilite certe condizioni osservando le quali negli estratti al cloruro di bario dei terreni esaminati i cationi assorbiti come il calcio, sodio, potassio possono essere quantitativamente determinati col metodo fotometrico «alla fiamma».

In tali estratti le rispettive quantità di Ca e Na si determinano senza la precedente separazione dal bario, invece nel caso del potassio, il bario deve essere rimosso dalla soluzione prima della determinazione (la rimozione è eseguibile vantaggiosamente col fare precipitare il bario come carbonato).

È stato elaborato un procedimento per la determinazione della capacità di scambio col metodo «alla fiamma», basandosi sulla differenza di concentrazione dell'ione Ca tra la soluzione scambiatrice ( $C_{CaI}$ ) e l'estratto ottenuto ( $C_{CaII}$ ). Il Ba-terreno, che si ottiene mediante della soluzione di scambio al cloruro di bario, viene trattato con una soluzione 0,25—0,5 normale di cloruro di calcio. La concentrazione dell'ione Ca della soluzione di cloruro di calcio ( $C_{CaI}$ ) passata per il saggio di terreno, viene diminuendo in rispetto alla concentrazione primaria della soluzione adoperata per la estrazione; questa diminuzione corrisponde alla quantità degli ioni Ca richiesti per lo scambio degli ioni Ba assorbiti dal terreno. In base a questo principio si riesce a tralasciare il lungo procedimento della determinazione del bario e lo si sostituisce col rapido e facile metodo «alla fiamma» per la identificazione della concentrazione degli ioni calcio. Secondo questi la capacità di scambio dei cationi:

$$S, T\text{-valore} = C_{CaI} - C_{CaII}.$$

Lo scopo di queste ricerche è stato quello di risolvere col metodo fotometrico «alla fiamma» la parte analitica delle indagini sui complessi assorbenti dei terreni in modo che queste determinazioni divenute più rapide ed esatte, affinché risultino più adatte agli scopi delle analisi fatte in serie.

Fig. 1. Rappresentante l'influenza della presenza di una soluzione quintonormale di  $BaCl_2$  tamponata con trietanolamina e portata a pH 8,2 con acido cloridrico, e di una soluzione pura di cloruro di bario (soluzione A e B di Mehlich) sulla determinazione quantitativa del Ca.



In ascissa: la posizione dell'indice del galvanometro a specchio sulla scala di vetro.  
In ordinata: le concentrazioni Ca (mgr. equiv. per 100 g di terreno)

Curva 1. Soluzione acquosa di  $\text{CaCl}_2$

« 2. « + Soluzione A.

« 3. « + « B.

Fig. 2. Raffigurante l'influenza delle soluzioni A e B sul Na.

In ascissa e in ordinata: idem.

Curva 1. Soluzione acquosa di NaCl.

« 2. « + Soluzione A.

« 3. « + « B.

Fig. 3. Raffigurante l'influenza della soluzione (A + B) su K.

In ascissa e in ordinata: idem.

Curva 1. Soluzione acquosa di KCl.

« 2. « + Soluzione (A + B).

Fig. 4. Raffigurante l'influenza della soluzione (A + B) su K dopo la separazione dal Ba.

In ascissa e in ordinata: idem

Curva 1. Soluzione acquosa di KCl.

« 2. « + Soluzione (A + B) dopo la separazione dal bario

Tabella 1. Comprende i valori ottenuti col metodo «alla fiamma» degli ioni Ca, Na e K di scambio con  $\text{BaCl}_2$  (mgr. equiv. per 100 g. di terreno), in comparazione coi valori gravimetrici. I dati segnati coi numeri (1), (3) e (5) si riferiscono ai valori gravimetrici, e (2), (4) e (6) a quelli fotometrici «alla fiamma».

Tabella 2. Comprende i valori fotometrici «alla fiamma» della capacità di scambio dei cationi (4), in comparazione colla somma dei cationi (2), e coi valori ottenuti dal bario per via iodometrica (3). Sotto (1) figurano le denominazioni dei tipi di terreni.

Tabella 3. Comprende i valori della capacità di scambio dei cationi (mgr. equiv. per 100 gr. di terreno) in rapporto con la concentrazione della soluzione di  $\text{CaCl}_2$ . Il numero 1. si riferisce ad un minerale d'argilla, il 2. ad un terreno di foresta, il 3. ad un terreno alcalino. Sotto l' (1) figurano le denominazioni dei tipi dei campioni di terreno, sotto il (2), (3), (5), (7) i valori ottenuti dalla determinazione del bario per via iodometrica e sotto (4), (6) i valori fotometrici «alla fiamma».

Dato, che l'ione Ca — specialmente nella pratica pedologica è uno degli ioni più spesso indagati la sua valutazione — per il risparmio di tempo — è stata fatta più semplice. Questa semplificazione si basa sulla relazione lineare esistente tra la concentrazione dell'ione Ca e l'intensità di corrente fotocellulare da essa causata.

La tecnica delle misure eseguite per mezzo del fotometro «alla fiamma» ci permette cioè, per via del cambio automatico dell'iride e a parità di eguale condizione di pressione dell'aria e dell'acetilene, di regolare l'intensità fotoelettrica ad ogni singola misura ed in modo tale, che p. e. ad una concentrazione di 2,5 mg. equiv./100 g. dell'ione Ca, il segno luminoso dello specchio galvanometrico ci cada sempre sulla posizione 40 della scala di vetro. In base a questa funzione dell'iride e la sopra detta relazione lineare matematica, è stata messa in disparte la costruzione del solito diagramma, ed invece suo è stata composta una tabella adatta per la valutazione numerica di ogni misura fotometrica dell'ione Ca. È stata tralasciata anche la preparazione delle solite quattro-cinque soluzioni-standard, riducendo il loro numero a solo due. Alla prima (2,5 mg. equiv./100 g.) appartiene la posizione 40, alla seconda (5,0 mg. equiv./100 g.) la posizione 50 sulla scala di vetro. Prima la definitiva composizione della tabella sono state preparate — questa volta per controllo — anche le soluzioni-standard No. 3. e il No. 4., rispettivamente 7,5 e 10,0 mg. equiv./100 g., per le quali, in perfetta coincidenza colla relazione lineare, si sono potute leggere le posizioni 60 e 70.

S'intende, che la tabella può iniziarsi p. e. anche dalla concentrazione 0,1 mg. equiv./100 g. e la scelta della posizione della scala, secondo i sopra detti, stà al nostro volere. È da osservare soltanto quello che in caso di ogni nuova misura, il nostro apparecchio, con i dati ricavati dalla nostra tabella, cioè con una soluzione-standard di data concentrazione e una data posizione di scala, sia messo a punto. (Per la tabella e il diagramma corrispondenti vedi pag. 523.)

## Adsorption Investigations with Flame-Photometer

B. PATAKI

Section of Soil Science, Agrochemical Research Institute, Budapest

## Summary

The conditions for the photometric analysis of adsorbed cations (Ca, Na, K) in  $\text{BaCl}_2$ -solution were examined. It is possible to estimate the Ca and Na in the presence of Ba, for the determination of K however, the elimination of Ba (as carbonate) is recommended.

A method was developed to determine the cation-exchange capacity photometrically, by estimating the difference of the concentrations of the solvent ( $\text{Ca}_I$ ) and the filtrate ( $\text{Ca}_{II}$ ). After the base-exchange with  $\text{BaCl}_2$  the soil is extracted with a 0,25 N — 0,50 N  $\text{CaCl}_2$ . The concentration of the latter decreases according to the exchange of adsorbed Ba against Ca. Thus the rather time-consuming direct estimation of Ba is avoided, and the concentration of Ca is measured, speedily and easily, with the flame-photometer. The value of S, resp. T (cation-exchange capacity) is equal to :

$$C_{\text{Ca}_I} - C_{\text{Ca}_{II}}$$

The method proposed has the advantage against previous methods in that the analysis of the adsorption complex with flame-photometer is more accurate and suited for series estimation.

Fig. 1. Influence of 0.5 N  $\text{BaCl}_2$ -soln. adjusted to pH = 8.2 with triethanolamine and HCl and of pure  $\text{BaCl}_2$ -soln. on the Ca-estimation, (solns. A and B by Mehlich). Absc. : Galvanometer readings. Ord. : Conc. of Ca mg. equ. in 100 g. Curve 1. : Aqueous soln of  $\text{CaCl}_2$ . Curve 2. : The same with soln. A. Curve 3. : The same with soln. B.

Fig. 2. Influence of solns. A and B on the Na-estimation. Absc. and ord. the same as in fig. 1. Curve 1. : Aqueous soln of NaCl. Curve 2. : The same with soln. A. Curve 3. : The same with soln. B.

Fig. 3. Influence of solns. A and B on the K-estimation. Absc. and ord. the same as in fig. 1. Curve 1. : Aqueous soln. of KCl. Curve 2. : The same with solns. A+B.

Fig. 4. Influence of solns. A+B on the K-estimation after removal of Ba. Absc. and ord. the same as in fig. 1. Curve 1. : Aqueous soln. of KCl. Curve 2. : The same with solns A+B, after removal of Ba.

Table 1. Comparison of Ca, Na and K values (mg. equ. in 100 g) estimated by the flame-photometer on  $\text{BaCl}_2$ -soln., with the same results obtained gravimetrically. Columns (1), (3) and (5) show the photometric, columns (2), (4) and (6) the gravimetric values.

Table 2. Cation exchange capacity determined photometrically, in comparison by the same obtained as the sum of single cations (2) and with iodometric values — with Ba. Samples 1.—6. alkali soils, No. 7. clay mineral, No. 8. forest soil, No. 9. steppe soil No. 10. meadow-clay.

Table 3. Cation exchange capacity (mg. equ. in 100 g) as influenced by the concn. of the  $\text{CaCl}_2$ -soln. No. 1. clay mineral, No. 2. forest soil, No. 3. alkali soil. (1) is the designation of soil samples, (2), (3), (5) and (7) are iodometric values in Ba-soln., (4) and (6) are flame-photometer values.

Since Ca is — especially in soil research — one of the most often estimated ions, the measurement has been abbreviated and — to save time — simplified on the basis of a linear relation between the concentration of Ca and the intensity of the photoelectric current.

The technique of the flame photometer offered the possibility to regulate the photoelectric current by means of the diaphragm and thus — the pressure of air and acetylene remaining stable — the light of the galvanometer always gave the same reading at the same concentration (e. g. : 40 with 2,5 mg. equ. in 100 g). With regard to this function of the diaphragm and the linear relation, the usual diagram became superfluous and could be substituted by a numeric table suitable for the evaluation of all readings. Only two standard solutions were necessary, adjusted to galvanometer readings of 40 and 50, respectively. The table was controlled by two further standards, No. 3. containing 7,5 mg. equ., and No. 4. containing 10 equ. in 100 g. The galvanometer readings were 60 and 70, respectively, according to the linear relation. The table, of course, may begin with a concentration of 0,1 mg. equ. in 100 g. The galvanometer readings may be adjusted to concentrations arbitrarily. It is important, however, to adjust the apparatus — prior to a new series of measurements — by a solution of known concentration, corresponding with a given reading, in accordance with the table, valid for every case. (See table and diagram, p. 523).